

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-186606

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 0 C 1/00	A 8408-3D			
B 2 9 D 30/00		7415-4F		
C 0 8 L 9/00	LBB			
// B 2 9 K 7:00				
	9:06			

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-231700

(22)出願日 平成6年(1994)9月27日

(31)優先権主張番号 128441

(32)優先日 1993年9月28日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002976

ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ
ー・カンパニー

THE GOODYEAR TIRE &
RUBBER COMPANY

アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001,
アクロン、イースト・マーケット・ストリ
ート 1144

(72)発明者 リチャード ジョージ パウアー

アメリカ合衆国 44240 オハイオ州 ケ
ント チャドウィック ドライヴ 1624

(74)代理人 弁理士 若林 忠

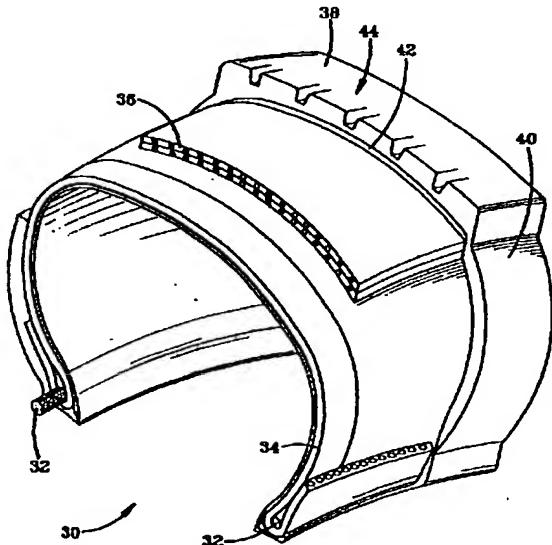
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 転がり抵抗の改善されたタイヤ

(57)【要約】

【目的】 牽引力を犠牲にすることなく、転がり抵抗が改善された空気入りタイヤを提供する。

【構成】 従来の5~25 phrのカーボンブラックの代替物として、2~15 phrの補強用の熱可塑性ポリマーを含むトレッドを有することを特徴とする空気入りタイヤ。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軸方向に間隔をおいて配された一対の環状ビードと、前記ビードを包んだカーカス層と、タイヤの円頂部の前記カーカス層上に配された補強用ベルト層と、前記円頂部の前記ベルト層上に配されたトレッドと、前記トレッドおよび前記ビードの間に配されたサイドウォールとを含んで成る空気入りタイヤであって、前記トレッドの接地部はトレッドゴム中2~15phrの補強用の熱可塑性ポリマーを含むポリマーブレンドを含んで成り、前記ポリマーブレンドは1.3~2.5の50%モジュラスおよび70~75%の反発弾性値を有することを特徴とするタイヤ。

【請求項2】 前記熱可塑性ポリマーはポリアミドまたはポリプロピレンであり、前記トレッドゴムは、シスター1,4-ポリイソブレン(天然又は合成)、シスター1,4-ポリブタジエン、3,4-ポリイソブレン、スチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソブレン/ブタジエンターポリマー、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー、イソブレン/アクリロニトリルコポリマーおよびそれらの組合せから成る群より選択する請求項1記載のタイヤ。

【請求項3】 前記熱可塑性ポリマーはポリアミドであり、前記トレッドゴムは天然ゴムおよびSBRである請求項1記載のタイヤ。

【請求項4】 前記ポリマーブレンドは、71~75%の反発弾性値および1.3~2.3の50%モジュラスを有する請求項3記載のタイヤ。

【請求項5】 前記熱可塑性ポリマーはポリプロピレンである請求項1記載のタイヤ。

【請求項6】 前記ポリマーブレンドは、71~73%の反発弾性値および1.4~2.1の50%モジュラスを有する請求項5記載のタイヤ。

【請求項7】 前記熱可塑性ポリマーは、グラフト化剤を用いて前記トレッドゴムにグラフトされている請求項1記載のタイヤ。

【請求項8】 前記トレッドは踏面部およびトレッド基部を含んで成り、前記ポリマーブレンドは前記踏面部にのみ存在する請求項1記載のタイヤ。

【請求項9】 (a) 100重量部のゴムを熱可塑性ポリマーとブレンドして、15~約20重量%の樹脂含量を有するポリマー・アロイを生成すること、および(b)追加の加硫性ゴムを、2~約15重量部の熱可塑性樹脂含量を有するゴム組成物を生成するのに十分な量の前記ポリマー・アロイにブレンドすること、の連続的工程を含んで成ることを特徴とするゴム組成物を製造する方法。

【請求項10】 前記熱可塑性ポリマーをポリアミド及びポリプロピレンから成る群より選択し、トレッドゴムをシスター1,4-ポリイソブレン(天然又は合成)、シスター1,4-ポリブタジエン、3,4-ポリイソブレン、スチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソ

50

2

ブレン/ブタジエンターポリマー、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー、イソブレン/アクリロニトリルコポリマー、およびそれらの混合物から成る群より選択する更なる工程を含む請求項9記載の方法。

【請求項11】 前記ゴムのブレンドを、天然ゴム及びSBRを含むように選択する工程を含む請求項9記載の方法。

【請求項12】 請求項9記載の方法によって製造された踏面部用ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、良好な牽引特性を保持しながら転がり抵抗の改善されたタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、タイヤには、良好な牽引力(traction)および良好な操縦性並びに良好なコーナリング係数を与える目的で高表面積のカーボンブラックが混合されている。しかしながら、微細なカーボンブラックが多い量であることは、タイヤの高ヒステリシスを引き起こし、これが高い転がり抵抗(rolling resistance)の一因となる。従来技術において、牽引力の改善は転がり抵抗を犠牲にすることによってしか達成することができず、また転がり抵抗は牽引力を犠牲にすることによってしか改善できないというのが通則である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の着想において、カーボンブラックの量を減らし、その削った分のカーボンブラックを剛性を保持しながらトレッドコンパウンドのヒステリシスを低下させる充填材と置き換えたところ、ほんの僅かまたは無視し得る程度にしか牽引力が変化せずに転がり抵抗を改善することができるという事が提案された。

【0004】すなわち本発明の目的は、牽引力を保持しながら転がり抵抗が改善されたタイヤを提供することにある。本発明の他の目的は、以下の記載および特許請求の範囲から明らかになろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、軸方向に間隔をおいて離して配された一対の環状ビードと、このビードを包んだカーカス層と、タイヤの円頂部(crown area)のそのカーカス層上に配された補強用ベルト層と、その円頂部のベルト層上に配されたトレッドと、そのトレッドおよびビードの間に配されたサイドウォールとを含んで成る空気入りタイヤが提供される。このトレッドはトレッドゴム100重量部当たり2~15重量部(2~15phr)の補強用の熱可塑性ポリマーを含むポリマーブレンドを含んで成る。具体的な実施態様において、ポリマーブレンドは1.3~2.5の50%モジュラスおよび70~75%の反発弾性値を有している。

【0006】二段階のプロセスにおいて補強用ポリマー

3

をトレッドゴム中に混合する場合であって、そのプロセスの第一工程としてその補強用ポリマーのドメインをマスター・バッチ中に予め発現させる場合に、ここで記載の改善された特性が認められる。また、その記載の改善されたタイヤ特性は、補強用ドメインがトレッドの接地部にある場合にのみ認められる。

【0007】具体的な実施態様において、補強用の熱可塑ポリマーはポリアミドまたはポリプロピレンであり、トレッドゴムはポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン／ブタジエンコポリマー、またはそれらの混合物を含んで成る。その補強用の熱可塑性ポリマーは、グラフト化剤を用いてトレッドゴムにグラフトさせることができる。

【0008】通常の量のカーボンブラックを充填材として用いて製造した同類のタイヤと比較して、本発明のタイヤは、牽引特性を実質的に保持しながら改善された転がり抵抗を有していることが見出された。

【0009】図1には、通常のビード32、サイドウォール40、カーカス層34およびベルト36を有し、さらにトレッド基部42および踏面部38を含んで成るトレッド44を有する本発明のタイヤ30が図示される。

【0010】ここで記載する改善されたタイヤ特性は、補強用ポリマーがトレッドの接地部に含まれている場合にのみ認められることが見出された。トレッド44を單一種の材料から製造することができるが、その場合はトレッド基部と踏面部との線引きが存在しないことを当業者は認識している。本明細書において「踏面部(tread cap)」は、單一種のトレッドの接地部も包含する。

【0011】この踏面部は、通常のトレッドコンパウンド用ポリマーに加えて、さらに2~15phrの熱可塑性樹脂を含んでいる。その様な熱可塑性樹脂は、通常のトレッドコンパウンド中の5~25phrのカーボンブラックの代替え物として含有されうる。踏面部に使用できる熱可塑性樹脂の例には、ポリアミドおよびポリプロピレンがある。

【0012】本発明において具体的に踏面部用に使用されるポリマーブレンドは、1.3~2.5の50%モジュラスおよび70~75%の反発弾性値を有している。これに対し、熱可塑性樹脂強化剤を含まず、補強量(約6~12phr)のカーボンブラックを有する同様のゴム配合物は、約1.1~1.2の50%モジュラスおよび約69~約72.5%の反発弾性値を有している。

【0013】本発明の補強用の熱可塑性ポリマーからつくられるタイヤ踏面部用のコンパウンドは、二段階プロセスによって調製される。第一工程は補強用の熱可塑性ポリマーを含有するポリマーアロイの調整を含む。このプロセスは、米国特許第4,937,290号および第4,996,262号に記載されている。このプロセスの第二工程は、例えばバンバリー(商標: Banbury)ミキサー、押出機またはミルミキサー等の通常のミ

4

キサー中で、第一工程のポリマーアロイをポリマー(ゴム等)および他の配合成分とブレンドする工程である。第二工程のブレンドまたは混合は、当業界で周知の配合技術を用いて達成できる。

【0014】高温でアロイを生成するプロセスにおいて、エラストマーマトリックス中のアロイの微小分散体が得られる。その様な高温は通常のバンバリー・ミキサーでの混合の際には達成されず、またこの様な微小分散体は通常の温度では得ることができない。それ故に、この10二段階プロセスが必要となる。

【0015】このプロセスの第二工程で熱可塑性アロイとブレンドされるポリマーは、加硫可能な炭素-炭素不飽和結合を有するゴムであることが好ましい。その様なゴムの例には、シス-1,4-ポリイソプレン(天然又は合成)、シス-1,4-ポリブタジエン、3,4-ポリイソプレン、スチレン／ブタジエンコポリマー、スチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマー、ブタジエン／アクリロニトリルコポリマー、イソプレン／アクリロニトリルコポリマー、およびそれらの混合物である。

20 一般に、天然ゴム、および、例えばシス-1,4-ポリイソプレン、シス-1,4-ポリブタジエン、3,4-ポリイソプレン、スチレン／ブタジエンコポリマーおよびスチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマー等の合成ゴムの2種またはそれ以上の混合物が好ましい。

【0016】少量の過酸化物等の追加加硫剤(硫黄以外)を組成物に使用することができることを当業者は認識している。30~90%、好ましくは40~70%の範囲の低乃至高ビニル含量のポリブタジエンゴムも使用することができる。スチレン／ブタジエンコポリマーゴム(SBR)は、高範のビニル含量の溶液型または乳化重合ゴムでありうる。

【0017】カーボンブラック、シリカ、ゴム用プロセス油、加硫促進剤および遅延剤、劣化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛および/または亜鉛酸、および他の顔料等の種々の添加剤を、所望により使用し、そのゴム組成物と混合することができる。所望ならば、硫黄および促進剤の混合を第二工程では差し控えて、別に添加するという第三工程をその混合プロセスに使用できる。

【0018】踏面用組成物の混合における他のその様な変更は当業者に明らかである。

【0019】本発明のポリマーアロイは、エラストマーを使用するタイヤのいずれの部分にも使用できる。しかし、牽引力を保持しながら転がり抵抗を向上するために、そのアロイを踏面部に使用するのが好ましい。通常のトレッドゴムをタイヤの踏面部38に使用しながら、本発明のアロイをタイヤのトレッド基部42において試験した場合に、転がり抵抗特性の著しい改善は認められなかった。

【0020】その様なエラストマーをタイヤトレッドに使用する場合、エラストマーの高モジュラスおよび高反

発弹性特性が低い転がり抵抗の一因となる。高い牽引特性を望む場合は、一般に低い反発弹性（高いヒステリシス）のエラストマーをタイヤトレッドに用いることが好ましい。エラストマーの反発弹性特性が低い場合は、一般に、エラストマーのモジュラス特性は低い。本発明に従えば、エラストマーを低反発弹性特性および高モジュラス特性を持って製造することができ、かつタイヤトレッドに使用すれば、タイヤの転がり抵抗および牽引力の総合的な改善を達成し得ることが理論付けられる。

【0021】図2および図3は、実施例に記載する試験用コンパウンドの50%モジュラス特性および反発弹性特性を図示する。図2に示される様に、ナイロン12およびポリプロピレンの微小繊維を充填したポリマーブレンドの50%モジュラスは補強剤としてカーボンブラックを充填した同一のポリマーのモジュラスより実質的に増大している。一方、図3に示される様に、ナイロン12を充填した同一のエラストマーの反発弹性特性はカーボンブラックを充填したエラストマーの特性よりわずかに高く、またポリプロピレンで補強されたポリマーの反発弹性特性はカーボンブラックで補強されたポリマーの反発弹性特性よりわずかに低い。このデータから、トレッドに熱可塑性樹脂充填ポリマーを用いて製造したタイヤは、牽引特性を実質的に一定に保持しながら実質的に改善された転がり抵抗特性を有すると理論付けられる。

【0022】上述の着想に従えば、例えば、以下の実施例に具体的に示す様に、同一の構造を有するが熱可塑性ポリマー補強材を含まない通常のトレッド用コンパウンドから成る比較用タイヤと比較した場合、本発明のタイヤが改善された転がり抵抗を有し且つ牽引特性を実質的に保持していることが見出される。

【0023】

【実施例】

<実施例1>ポリプロピレン/ポリイソプレンアロイを、バーストルフ(Berstorf)43mm共回転二軸スクリュー押出機を用いて製造した。約400°Fの押出物温度で生成物を提供するように加熱されるスクリューデザインを用いて、二軸スクリュー押出機を5

5 rpmで操作した。出発材料をロスーアインーウエイトフィーダーを用いて第一のバレルセクションに導いた。材料の全供給速度は30ポンド/時であり、個々の材料の供給速度は次の通りにした。

【0024】ポリプロピレン： 8.96ポンド/時(42.8phr)、
ポリイソプレン： 20.94ポンド/時(100phr)、
チオジフェニルアミン： 0.33ポンド/時(1.5phr)。

【0025】この生成物をスリットダイを通して冷却水トラフ中に押し出した。その後、生成物を空気乾燥し、機械式チョッパーを用いて細断した。

【0026】<実施例2>ナイロン12/ポリイソプレンアロイを実施例1に記載したと殆ど同じ方法で製造した。また、同じ一般的装置をセットして使用した。材料の全供給速度は同じであり、使用した個々の材料の供給速度は次の通りとした。

【0027】ナイロン12： 5.98ポンド/時(20phr)、

ポリイソプレン： 23.8ポンド/時(100phr)、

ジチオジプロピオン酸(1phr)、チオジフェニルアミン(0.2phr)並びに酸化防止剤(0.75phr)の混合物： 0.46ポンド/時。

【0028】バレル温度は約450°Fの押出物温度の生成物を得る様に調節した。他の操作は全て実施例1と同じにした。

【0029】<実施例3>表1に示す材料を含有するゴム組成物を、別々の2段添加法を用いて実験用バンバリーミキサーで製造した。別に示さない限り、表1に示した基本ゴム配合物をここで示す全ての実施例に使用してある。NAT2200はナトシン(商標:Natsyn)ゴムである。

【0030】

【表1】

表 1

材料	重量部	バンパリーへの 添加工程
NAT2200 (1)	100.0	1
カーボンブラック (2)	30.0	1
Santoflex 13 (3)	2.0	1
脂肪酸	2.0	1
酸化亜鉛	3.0	1
プロセス油	5.0	1
硫黄	1.2	2
Santocure (商標) NS (4)	1.6	2
Santogard (商標) PVI (5)	0.5	2

(1) 高級シス-1, 4-ポリイソブレンゴム (グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー製)

(2) ASTM N-299

(3) N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (モンサント製)

(4) N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド (モンサント製)

(5) N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド。

【0031】また、種々の量のポリプロピレン/ポリイソブレンアロイ (実施例1) およびナイロン12/ポリイソブレンアロイ (実施例2) を含有する一連の実験用*

*ゴム組成物を、同じバンパリー-ミキサーで製造した (表2の化合物A~G参照)。高濃度のカーボンブラックを含有する第二の一連の実験用ゴム組成物を製造し、ポリイソブレン中のそのアロイの補強特性を、標準のカーボンブラックを充填したポリイソブレンの特性と比較した (表2の化合物H~J参照)。比較および実験用のコンパウンドの加硫挙動および加硫特性を表2に示す。成分は全て100部の樹脂当たりの重量部 (phr) で記載した。

【0032】

【表2】

表 2

試料番号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NAT200	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ポリプロピレン	0	0	0	0	1.26	3.78	6.31	0	0	0
ナイロン12	0	1.58	4.74	7.91	0	0	0	0	0	0
カーボンブラック	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	32.5	37.6	42.6
レオメーター、150°C										
最大トルク	30.0	31.6	34.4	37.5	30.8	31.6	32.7	31.0	33.2	34.8
最小トルク	7.8	7.2	7.6	8.1	7.2	7.8	8.2	7.2	7.9	8.2
デルタトルク	23.0	24.3	26.8	29.4	23.6	24.3	24.6	23.8	25.3	26.5
T _g 分	23.3	21.5	19.8	19.1	23.3	23.3	22.7	23.3	21.8	20.9
硬度										
RT	50.4	53.6	58.7	62.8	52.4	56.1	59.7	52.3	55.5	57.6
100°C	47.9	49.6	53.6	57.3	50.0	52.7	54.7	49.2	52.2	53.5
反発弹性										
RT	63.1	63.9	62.1	61.7	62.4	61.1	59.5	61.7	58.5	54.2
100°C	75.3	74.3	73.8	73.1	73.1	71.7	71.1	73.4	71.8	68.8
応力-歪										
引張破断強さ	24.3	23.5	22.5	21.8	24.2	22.4	22.3	25.1	25.0	24.7
破断点 伸び	668	646	605	571	658	604	583	665	641	621
100%モジュラス	1.3	1.6	2.3	3.1	1.6	2.1	2.7	1.4	1.6	1.7
300%モジュラス	5.9	6.7	8.2	9.8	6.8	8.2	9.7	5.6	7.8	9.0

基本特性である応力-歪み測定値からの50%モジュラスおよび100°Cにおける反発弾性値を図2および図3にそれぞれプロットする。これらの特性は、タイヤトレッド用途にこの様な組成物を使用する為には重要である。このモジュラスのデータはタイヤにおけるトレッド摩耗および操縦性に関係し、また反発弾性のデータは転がり抵抗、結局は燃料消費に関係する。30 phrのカーボンブラックを含有する比較用コンパウンドに比べて、ポリプロピレンとナイロン12のいずれもが、同量添加のカーボンブラックより良好にポリイソブレン組成物を補強することが図2から非常に明らかである。同様に、表2の化合物B～Gのデータを化合物H～Jのデータと比較されたい。なお、トレッドコンパウンド中のカーボンブラックの通常の量は30～80 phrである。

【0033】図3には、ナイロン12のポリイソブレンへの添加は、その組成物の反発弾性特性に負の効果を及ぼさないことが示されている。この事は、モジュラスに関するデータと共に、補強材としてカーボンブラックを使用するトレッドコンパウンドで製造されたタイヤと比較した場合、トレッドにその様なアロイを使用して製造されたタイヤは改善された転がり抵抗を有する（即ち燃料が節約できる）ということを示している。

【0034】組成物にポリプロピレンを添加しても、組成物の転がり抵抗が改善されたとは明確には示されてい*

*ない。しかしながら、反発弾性およびモジュラスのデータを注意深く見ると、12.6 phrのカーボンブラックの代わりに6.31 phrのポリプロピレンを添加した場合、同等の硬度およびより高い反発弾性と共に高いモジュラスが得られることが示唆される。このことは転がり抵抗が改善されたことを示している。

【0035】<実施例4>通常の構造の空気入りタイヤを通常のタイヤ金型で構成、形成および加硫した。トレッドを予備押出し要素として未加硫カーカス上に構築した。これらのタイヤは、乗用車用のベルテッドラジアルタイヤであることを示すP195/75R14とした。これらのタイヤの全てのトレッドは、天然ゴムと溶液重合SBRとのブレンドを含んで成るものとした。表3に示す様に、互いに異なるが類似の踏面部組成を用いる三種類のタイヤ構造について評価した。表において、タイヤAAは比較用であり、そのトレッドは43 phrの量のカーボンブラックで補強されている。タイヤBBにおいて、トレッドゴム中のカーボンブラックの量を33 phrに減量し、1.8 phrのナイロン12を加えた。タイヤCCにおいて、カーボンブラックの量を34.5 phrに減量し、4.3 phrのナイロン12を加えた。

【0036】

【表3】

表 3

試料	AA	BB	CC
カーボンブラック	43.0	33.0	34.5
ナイロン12	0	1.8	4.3
引張破断強さ、MPa	17.6	16.8	16.8
破断点伸び、%	450	465	440
モジュラス、300 %	11.6	10.5	11.9
反発弾性値、100 °C	63.5	68.4	67.2
タイヤデータ*			
転がり抵抗 (67°Wheel)	100	104	104
濡れ横滑り抵抗	100	102	100
(20 mph)	100	99	99

* : 比較用 (100) より高い値は、牽引力または転がり抵抗が改善されていることを示し、反対に低い値は牽引力または転がり抵抗が劣ることを示す。

【0037】表3に示したのは、転がり抵抗および濡れ横滑りに関するタイヤの性能特性である。これらのタイヤの評価結果は、トレッド組成物中のカーボンブラックをナイロン12で置き換えることによって牽引力がほんの僅かしか変化せずに転がり抵抗が改善されることを示している。

【0038】実施例を挙げて本発明を説明してきたが、本発明は本発明の思想から逸脱することなく種々に変更、実施することができることを当業者は認識するであろう。本発明は、特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

【0039】

【発明の効果】以上の様に本発明によれば、牽引力を保持しながら転がり抵抗が改善されたタイヤを提供できる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】トレッド基部と踏面部の輪郭を示すタイヤの断面図である。

【図2】カーボンブラックおよび／または熱可塑性ポリマーを充填した種々のゴム組成物の50%モジュラスを示すグラフである。

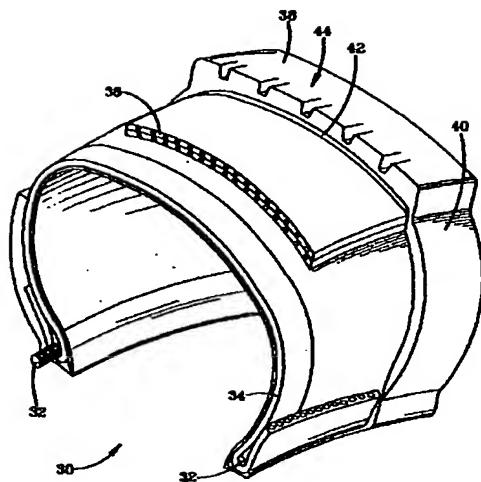
【図3】図2に示したものと同じコンパウンドの反発弾性特性を示すグラフである。

30 【符号の説明】

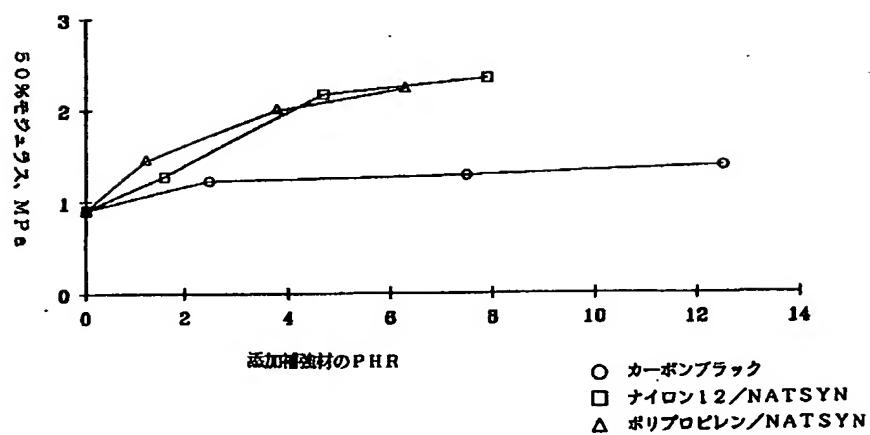
- 30 タイヤ
- 32 ビード
- 34 カーカス層
- 36 ベルト
- 38 踏面部
- 40 サイドウォール
- 42 トレッド基部
- 44 トレッド

*

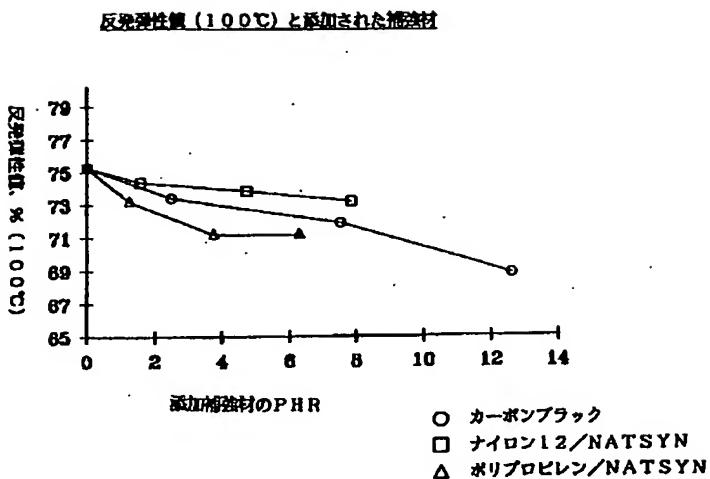
【図1】



【図2】

補強材添加に対する50%モジュラス

【図3】



フロントページの続き

- | | | | | |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 29 K 77:00 | | | | |
-
- | | | | |
|----------|--|----------|--|
| (72) 発明者 | ドナルド ジェームズ バーレット
アメリカ合衆国 44281 オハイオ州 ウ
オズワース ライマー ロード 2309 | (72) 発明者 | ポール ハリー サンドストロム
アメリカ合衆国 44278 オハイオ州 タ
ルメイジ ミルトン ドライヴ 96 |
| (72) 発明者 | ジョニー デイル マシー, ザ セカン
ド
アメリカ合衆国 40502 ケンタッキー州
レキシントン コモドナー ドライヴ
3313 | (72) 発明者 | トマス ジョーゼフ セガッタ
アメリカ合衆国 73505 オクラホマ州
ロートン ベカン ヴァリー ドライヴ
11 |
| | | (72) 発明者 | ジョン ジョーゼフ アンドレ ヴァース
アメリカ合衆国 44240 オハイオ州 ケ
ント シルヴァー メドウズ 509 |